



(19)

(11) Publication number:

**09087885 A**

Generated Document.

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(21) Application number: **08187753**(51) Intl. Cl.: **C25D 3/56 C22C 18/00**(22) Application date: **17.07.96**(30) Priority: **19.07.95 JP 07182823**(43) Date of application publication: **31.03.97**

(84) Designated contracting states:

(71) Applicant: **YUKEN KOGYO KK**(72) Inventor: **MARII MIKAEERU YUUNAN  
OKI TAKEO  
KAWAMOTO AKIRA**

(74) Representative:

**(54) ELECTROPLATED TERNARY ZINC ALLOY AND ITS METHOD**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for stably obtaining an elecroplated ternary zinc alloy excellent in resistances to corrosion, wear and scratch.

**SOLUTION:** This alloy contains, by weight, 70-90% zinc, 9-20% nickel and 0.5-10% iron. When the alloy is produced, electrodes are formed respectively from metallic zinc, nickel and iron, electrolytic dissolution corresponding to the deposition ratio of each metal is conducted by a plating bath, and the alloy is electrolyzed in the presence of the metal ions in a specified ratio and plated.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-87885

(43) 公開日 平成9年(1997)3月31日

(51) Int.Cl.<sup>®</sup>

C 25 D 3/56  
C 22 C 18/00

識別記号

序内整理番号

F I

C 25 D 3/56  
C 22 C 18/00

技術表示箇所

D

審査請求 未請求 請求項の数2 O.L. (全6頁)

(21) 出願番号 特願平8-187753

(22) 出願日 平成8年(1996)7月17日

(31) 優先権主張番号 特願平7-182823

(32) 優先日 平7(1995)7月19日

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000115072

ユケン工業株式会社

愛知県刈谷市野田町場割50番地

(72) 発明者 マリー ミカエール ユーナン

愛知県名古屋市千種区本山町1丁目4番地

美幸荘101号

(72) 発明者 沖 猛雄

愛知県津島市天王通り3-39

(72) 発明者 川本 昌

愛知県刈谷市野田町場割50番地 ユケン工

業株式会社内

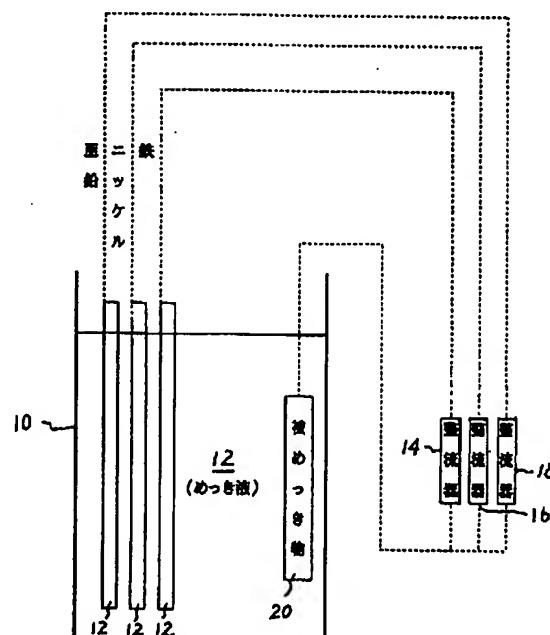
(74) 代理人 弁理士 広瀬 章一

(54) 【発明の名称】 電気めっき三元系亜鉛合金とその方法

(57) 【要約】

【目的】 耐食性、耐摩耗性、耐擦傷性に優れた電気めっき三元系亜鉛合金めっきとそれを安定に得るめっき方法を提供する。

【構成】 重量%で、亜鉛: 70~90%、ニッケル: 9~20%、鉄: 0.5~10%の組成割合とする。その製造に際しては、亜鉛、ニッケル、および鉄のそれぞれの金属からそれぞれ電極を構成し、めっき浴によって各金属の析出比に応じた給電溶解を行い、所定割合の金属イオンの存在下で電解を行ってめっきする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】重量%で、亜鉛：70～90%、ニッケル：9～20%、鉄：0.5～10%の組成割合を有する電気めっき三元系亜鉛合金。

【請求項2】亜鉛、ニッケル、および鉄のそれぞれの金属からそれぞれ電極を構成し、めっき浴によって各金属の析出比に応じた給電溶解を行い、所定割合の金属イオンの存在下で電解を行ってめっきすることを特徴とする亜鉛、ニッケル、および鉄の三元系亜鉛合金電気めっき方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気めっきを行うことで得た三元系亜鉛合金およびその電気めっき方法に関する。より詳述すれば、本発明は、亜鉛、ニッケル、および鉄から成る三元系亜鉛合金の電気めっき合金とそれを得る電気めっき方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、耐食めっき皮膜として電気めっき亜鉛は工業的にも広く実施され、利用されており、そのすぐれた経済性から応用分野はますます拡大の一途を辿っている。

【0003】しかしながら、その適用分野が拡大すると更に高度な特性が要求されることになり、現在ではより優れた耐食性が、そしてまためっき皮膜の損傷防止のためにより優れた耐摩耗性、耐擦傷性が求められるようになってきている。かかる今日的 requirement を満足させるための一つの解決手段としてめっき皮膜を多元系合金化することが考えられる。

【0004】これまでにも、二元系亜鉛合金めっきとしてはすでに多数のものが知られており、そのうち亜鉛-鉄合金や亜鉛-銅合金、亜鉛-ニッケル合金、亜鉛-コバルト合金などは実際に実用化されている。

【0005】さらに三元系亜鉛合金めっきとして、これまでにも例えは装飾用としては錫-銅-亜鉛合金めっきが知られており、また、耐食性めっき鋼板として17%Ni-0.3%Co-Znめっき鋼板が知られている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のこれらの三元および三元系亜鉛合金めっき皮膜は、表面硬度が低く、またそのめっき方法としても次のような問題があった。

①電気めっきに際してめっき浴中の金属イオン濃度を一定に保つことが困難であり、析出金属比率を均一にできないか、または困難であった。

【0007】②多元金属を含む溶液から平滑で光沢のある電解析出めっき皮膜を得るために、多量の有機添加剤を用いなければならず、したがってめっき浴における有機化合物の分解生成物の浄化を定期的に行う必要があり、発生する排水は環境汚染の要因となる、などの問題

があつた。

【0008】本発明の目的は、上述のような従来技術上の問題を解決できる手段を開発することである。さらに具体的には、本発明の目的は、より耐食性の優れた、まためっき皮膜の損傷防止のためにより優れた耐摩耗性、耐擦傷性に優れた亜鉛合金電気めっき皮膜とそれを安定に得る電気めっき方法を開発することである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる目的の解決手段としてめっき皮膜の多元化に着目して種々検討を重ねた結果、従来の亜鉛めっきと比較して、例えば重量%で、亜鉛：80%、ニッケル：15%、鉄：5%の組成割合を有する三元系亜鉛合金電気めっき皮膜が、表面硬度400Hv以上を示し、また中性塩水噴霧試験による耐食性が従来の亜鉛めっき皮膜の5～10倍というような予想外の改善がなされることを知り本発明を完成した。

【0010】ここに、本発明は、重量%で、亜鉛：70～90%、ニッケル：9～20%、鉄：0.5～10%の組成割合を有する電気めっき三元系亜鉛合金である。また、別の面からは、本発明は亜鉛、ニッケル、および鉄のそれぞれの金属からそれぞれ電極を構成し、めっき浴によって各金属の析出比に応じた給電溶解を行い、所定割合の金属イオンの存在下で電解を行ってめっきすることを特徴とする亜鉛、ニッケル、および鉄の三元系亜鉛合金電気めっき方法である。

【0011】ここに、「電気めっき三元系亜鉛合金」とは、電気めっき方法によって形成される三元系亜鉛合金、つまり具体的には三元系亜鉛合金から成るめっき皮膜の意味である。

## 【0012】

【発明の実施の形態】図1は、本発明のめっき方法の略式説明図であり、図中、めっき槽10には三本の可溶性電極12が設けられており、各めっき金属にそれぞれ相当する金属からなる可溶性電極が設けられ、めっき皮膜における析出比に相当する比率でそれぞれ整流器14、16、18を介して給電溶解されている。

【0013】めっき槽10内のめっき槽12には、例えは鉄製自動車部品である被めっき物20が吊り下げられており、必要に応じて回転などの運動が与えられている。次に、本発明においてめっき合金組成および製造条件を上述のように限定した理由についてその作用とともに詳述する。なお、本明細書において合金組成を示す「%」は特にことわりがない限り「重量%」である。

【0014】ニッケル：9%未満では表面硬度の向上が見られず、所期の効果が発揮できず、一方20%超ではこれ以上の耐食性の改善は見られず、かえってコスト的に高価なめっきになってしまふ。好ましくは、15～20%である。

【0015】亜鉛：本発明にかかるめっき皮膜は基本的には亜鉛の有する耐食性を利用するものであり、そのた

めには亜鉛含有量は70~90%とする。好ましくは、75~82%である。

【0016】鉄：第三構成金属として鉄を0.5~10%添加する。0.5%未満では析出合金めっき皮膜の十分な光沢が得られず、10%を上回る場合は耐食性において優位性を減じてしまうばかりでなく、めっき液中に安定に共存させることが困難になり、沈澱を生じめっき液の安定性を損なう。好ましくは1.0~7.0%である。

【0017】浴温度：処理浴の温度は30~50°Cが望ましく、30°C未満では電着速度が遅く電流密度が上がられない、50°C超では液の蒸発が激しく、めっき浴の組成バランスを崩してしまうので好ましくない。

【0018】建浴：本発明にかかる三元系亜鉛合金めっきは、各構成金属元素をイオンの形態で含むめっき浴を使用することで電解めっきを行えば得られるのであり、その限りにおいてめっき浴組成自体制限はないが、本発明において効果的に利用できるめっき浴は、例えば、最初各金属の塩化物をほう酸、酢酸ソーダを利用してpHを調整した水溶液に溶解して調製したものである。その他めっき浴も各金属イオンが均一に溶解している限り特に制限されない。

【0019】本発明の一つの態様によれば、個別給電溶解法によりめっき浴の調整を行う。また、従来にあっては、浴中に添加剤、例えばポリアミン誘導体／アルキル

またはアリルエトキシレート／環状アルデヒド等を使用していたが、本発明の場合にはそのような添加剤を使用する必要はない。

【0020】また、従来は、一般的には単独電極で給電しており、二元であってもそれぞれ個別に電流コントロールして溶解量をコントロールすることはなかった。合金であっても金属塩の形態での供給が主であった。

【0021】しかしながら、本発明の好適態様によれば、三種の金属をそれぞれの消耗に併せて個別に溶解電流を設定しコントロールする。例えば、亜鉛：80%、ニッケル：15%、鉄：5%のめっき皮膜の場合を例にすると、亜鉛：2.3A/dm<sup>2</sup>、ニッケル：0.5A/dm<sup>2</sup>、鉄：0.2A/dm<sup>2</sup>である。

【0022】このように、本発明によれば、浴中に有機添加剤が含まれない故に、めっき期間中に浴中に分解生成した不純物の蓄積が少ないため、めっき浴の浄化を必要とせずに長期に渡って安定使用が可能である。この点、従来法では電解による分解物の蓄積が起こるため、定期的な浄化処理が必要となり、操業が煩瑣となるばかりか清浄化処理により発生する廃棄物の処理など環境対策も大きなコスト増の要因となっていた。かくして、本発明にかかる電気めっき三元系亜鉛合金は、以下のような耐食性および表面硬さを有する。

### 【0023】

耐食性*	めっき皮膜硬度	光沢
100時間	c.a 100Hv	有 (有機添加剤あり)
従来の亜鉛めっき (100%Zn)		
従来の亜鉛・ニッケル合金めっき (95%Zn, 5%Ni)	1000時間	c.a 400Hv 有 (有機添加剤あり)
三元系亜鉛合金めっき (80%Zn, 15%Ni, 5%Fe)	1000時間	c.a 500Hv 有 (有機添加剤なし)

(注)：\* SST試験の結果。

【0024】また、その製造方法に関しても、次のような効果が見られる。

イ) 従来のめっき浴組成が金属塩に有機添加剤を加えたものであったが、三元系合金とすることで、予想外にもこれらの有機添加剤を用いなくても均一な電解析出皮膜が得られる。

【0025】ロ) 合金の組成を継続的に保つために、三種類(亜鉛、ニッケル、鉄)の金属供給用電極を浴中に保ち、それぞれ別個に通電(析出組成に対応する溶解電

流)することで所定の浴中金属濃度を保つことができる。

次に、本発明の作用効果についてその実施例によってさらに具体的に説明する。

### 【0026】

#### 【実施例】

(従来例)従来例として下記浴組成のめっき浴を使って電気めっきを行った。

従来例1 塩化亜鉛浴	塩化亜鉛	40 g/l
	塩化アンモン	200 g/l
	メタスZB627A *	30 ml/L
	" ZB627G *	1 ml/L
	pH	5.5
	陰極電流密度	3 A/dm <sup>2</sup>
	浴温度	30 °C.

## 【0027】

従来例2 アルカリ合金浴 (Zn/Ni)	酸化亜鉛	15 g/l
	苛性ソーダ	130 g/l
	メタスAN-NI *	100 ml/L
	(Ni含有)	
	〃 AN-A *	20 ml/L
	〃 AN-B *	10 ml/L
	陰極電流密度	3 A/dm <sup>2</sup>
	浴温度	20 °C.

## 【0028】

従来例3 アルカリ合金浴 (Zn/Fe)	酸化亜鉛	25 g/l
	苛性ソーダ	120 g/l
	メタスAFZ-1 *	120 ml/L
	(Fe含有)	
	〃 AZA-5 *	25 ml/L
	〃 AZB-10*	2 ml/L
	陰極電流密度	3 A/dm <sup>2</sup>
	浴温度	20 °C

(注) \* : ユケン工業社製の光沢剤(レベリング剤)。

【0029】(実施例)本例では、図1のめっき装置を使って、鉄製自動車部品に対して亜鉛:70~90%、ニッケル:9~20%、鉄:0.5~10%のめっき皮膜構成を有する三元系合金電気めっきを施した。

【0030】まず、酸性~中性で亜鉛の塩酸塩(塩化亜鉛)、ニッケルの塩酸塩(塩化ニッケル)、ほう酸、酢酸ソーダによってめっき浴を構成し、浴温度45°Cにて亜

鉛-ニッケル-鉄の三元系亜鉛合金めっきを行った。

【0031】浴のコントロールは、亜鉛、ニッケル、鉄をそれぞれ被めっき物の対極とする電極とし、それぞれ別個に給電できるように閉回路を形成した給電システムを採用した。比較例の浴組成は次の通りであった。

## 【0032】

比較例 三元系合金めっき浴	塩化亜鉛	55 g/l
	塩化ニッケル	95 g/l
	塩化ナトリウム	146 g/l
	ほう酸	31 g/l
	酢酸Na · 3H <sub>2</sub> O	41 g/l

また、本発明例の浴組成は表2に示す通りであった。

【0033】表3に結果をまとめて示す。以上のように実施例の三元合金は、従来の亜鉛めっき、亜鉛・ニッケルおよび亜鉛・鉄合金めっきで得ることができなかつた400Hv以上の硬度と、析出めっき皮膜としての光沢と、

塩水試験にて1000時間以上の耐食性という3種のめっき特性を同時に得ることができる事が解る。

## 【0034】

## 【表1】

従来例No.	めっき浴	めっき皮膜特性							評価	備考		
		めっき厚 (μm)	皮膜組成			硬度 (Hv)	外観 光沢	中性塩水 噴霧試験 (H)				
			Zn %	Ni %	Fe %							
1	塩化亜鉛浴	8	100	—	—	100	○	200	硬度・耐食性不足	従来例 (有機 添加剤)		
2	アルカリ合金浴	8	90.0	10.0	—	250	○	850	硬度不足			
3	アルカリ合金浴	8	99.5	—	0.5	120	○	480	硬度・耐食性不足			

(注) 硬度はマイクロビックカース微小硬度計を用いた。

(注) 耐食性的評価として、JIS Z-2371の中性塩水噴霧試験法を用いた。

(注) 光沢はめっき面の投影反射により評価した。(○は光沢良、×は光沢不良)

## 【0035】

## 【表2】

(モル/L)

組成	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
塩化亜鉛	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.4	0.4
塩化ニッケル	0.4	0.4	0.5	0.6	0.8	0.6	0.6
塩化鉄・ 4H <sub>2</sub> O	0.08	0.06	0.04	0.05	0.04	0.08	0.04
ほう酸	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
酢酸アーティ・ 3H <sub>2</sub> O	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

【0036】

【表3】

実施例 No.	めっき浴	めっき皮膜特性							評価	備考		
		めっき 厚 (μm)	皮膜組成			硬度 (HV)	外観 光沢	中性塩水 噴霧試験 (H)				
			Zn %	Ni %	Fe %							
	三元合金浴	8	80.0	20.0	—	482	×	1200	光沢得られ ない	比較 例		
1	"	8	70.2	10.0	8.8	518	○	980	硬度・光沢 ・耐食良好	本 發 明 例		
2	"	8	80.0	15.0	5.0	526	○	1130	"			
3	"	8	85.0	14.5	0.5	494	○	980	"			
4	"	8	79.0	20.0	1.0	543	○	1160	"			
5	"	8	90.0	9.5	0.5	471	○	1180	"			
6	"	8	71.3	18.7	10.0	552	○	840	"			
7	"	8	80.0	19.5	0.5	516	○	1248	"			

(注) 硬度はマイクロビックアース微小硬度計を用いた。

(注) 耐食性的評価として、JIS Z-2371の中性塩水噴霧試験法を用いた。

(注) 光沢はめっき面の投影反射により評価した。(○は光沢良、×は光沢不良)

【0037】

【発明の効果】以上詳述してきたように、本発明によれば、高硬度で、かつ耐食性が従来の亜鉛めっきに比較して5~10倍も改善されためっき皮膜が得られ、特に有機添加剤を必要とすることがないことから今日求められて

いる環境対応型の亜鉛合金めっきとして適用できるなど、本発明の実際上の意義は大きい。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法の略式説明図である。

【図1】

